

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-297969

(43)Date of publication of application : 10.11.1998

(51)Int.Cl.

C04B 35/495
H01L 41/187

(21)Application number : 09-110546

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 28.04.1997

(72)Inventor : KIMURA MASAHIKO
NAMIKAWA TADAHIRO
ANDO AKIRA

(54) PIEZOELECTRIC CERAMIC COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition free from lead, intended for improving the piezoelectric properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($0 \leq x \leq 1$) ceramics, and practicable as a material for piezoelectric ceramic devices such as piezoelectric ceramic filters.

SOLUTION: This piezoelectric ceramic composition consists mainly of a ceramic component shown by the formula: $(1-y)(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Nb}_2\text{O}_6-y\text{NaNbO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$; $0.15 \leq y < 1/3$) and also pref. contains, as subcomponent(s), a total of ≤ 5 wt.% of at least one kind selected from respective oxides of Mn, Cr, W, Si, Mo, Ni, Co, Sn, Mg, Sb, Ti, Zr and Fe, in terms of MnO_2 , Cr_2O_3 , WO_3 , SiO_2 , MoO_3 , NiO , Co_2O_3 , SnO_2 , MgO , Sb_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 and Fe_2O_3 , respectively.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.08.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3228175

[Date of registration] 07.09.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-297969

(43) 公開日 平成10年(1998)11月10日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 4 B 35/495

C 0 4 B 35/00

J

H 0 1 L 41/187

H 0 1 L 41/18

1 0 1 J

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-110546

(22) 出願日 平成9年(1997)4月28日

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72) 発明者 木村 雅彦

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

(72) 発明者 南川 忠洋

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

(72) 発明者 安藤 陽

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

(74) 代理人 弁理士 小柴 雅昭 (外1名)

(54) 【発明の名称】 圧電磁器組成物

(57) 【要約】

【課題】 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($0 \leq x \leq 1$) セラミックの圧電特性の向上を図り、鉛を含有せず、かつ、圧電セラミックフィルタ等の圧電セラミック素子の材料としての実用が可能な圧電磁器組成物を提供する。

【解決手段】 一般式： $(1-y)(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Nb}_2\text{O}_6-y\text{NaNbO}_3$ で表され、かつ、 x が $0 \leq x \leq 1$ 、 y が $0.15 \leq y < 1/3$ の範囲にある、磁器成分を圧電磁器組成物の主成分とする。好ましくは、副成分として、Mn、Cr、W、Si、Mo、Ni、Co、Sn、Mg、Sb、Ti、Zr および Fe の各酸化物からなる群から選ばれた少なくとも1種を、それぞれ、 MnO_2 、 Cr_2O_3 、 WO_3 、 SiO_2 、 MoO_3 、 NiO 、 Co_2O_3 、 SnO_2 、 MgO 、 Sb_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 および Fe_2O_3 に換算して、全量で5重量%以下含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式： $(1-y)(Ba_{1-x}Sr_x)Nb_2O_6-yNaNbO_3$ で表され、かつ、 x が $0 \leq x \leq 1$ 、 y が $0.15 \leq y < 1/3$ の範囲にある、磁器成分を主成分とする、圧電磁器組成物。

【請求項2】 副成分として、Mn、Cr、W、Si、Mo、Ni、Co、Sn、Mg、Sb、Ti、ZrおよびFeの各酸化物からなる群から選ばれた少なくとも1種を、それぞれ、 MnO_2 、 Cr_2O_3 、 WO_3 、 SiO_2 、 MoO_3 、 NiO 、 Co_2O_3 、 SnO_2 、 MgO 、 Sb_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 および Fe_2O_3 に換算して、全量で5重量%以下含有する、請求項1に記載の圧電磁器組成物。

【請求項3】 一般式： $(Ba_{1-x}Sr_x)_2NaNb_5O_{15}$ で表され、かつ、 x が $0 \leq x \leq 1$ の範囲にある、磁器成分を主成分とし、副成分として、Mnの酸化物を MnO_2 に換算して5重量%以下含有する、圧電磁器組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、圧電磁器組成物に関するもので、特に、電子部品の分野において、圧電セラミックフィルタ、圧電セラミック発振子等の圧電セラミック素子の材料として有用な圧電磁器組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】圧電セラミックフィルタ等の圧電セラミック素子には、チタン酸ジルコン酸鉛、またはチタン酸鉛を主成分とする圧電磁器組成物が広く用いられている。他方、この発明にとって興味ある圧電材料として、Ba、Sr、Na、Nb、O等を含有する化合物があり、たとえば、 $Ba_2NaNb_5O_{15}$ 、 $Sr_2NaNb_5O_{15}$ 等が圧電特性および電気光学効果を有する材料として知られており、それらの単結晶を用いて広く研究されている。しかしながら、セラミックでの研究は少ない。わずかに、1989年にJ. R. Oliver等によって、 $(Ba_{1-x}Sr_x)_2NaNb_5O_{15}$ ($0 \leq x \leq 1$) セラミックの強誘電性についての報告がなされているが、圧電特性については詳しく言及されていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来、広く用いられているチタン酸ジルコン酸鉛、あるいはチタン酸鉛を主成分とする圧電磁器組成物は、鉛を含有しており、環境保護の観点からは、あまり好ましいとは言えない。また、製造過程において、一般的に鉛酸化物が用いられるのであるが、この鉛酸化物の蒸発のため、得られた製品間において品質の均一性を図ることが比較的困難である。

【0004】他方、 $(Ba_{1-x}Sr_x)_2NaNb_5O_{15}$ ($0 \leq x \leq 1$) セラミックは、鉛を含有しないので、上述した問題には遭遇しない。しかしながら、当該セラ

ミックは、その電気機械結合係数、圧電定数等の圧電特性において、チタン酸ジルコン酸鉛やチタン酸鉛を主成分とする圧電磁器組成物に比べて劣るため、圧電セラミックフィルタ、圧電セラミック発振子等の圧電セラミック素子の材料として、実用化されるには至っていない。

【0005】そこで、この発明の目的は、 $(Ba_{1-x}Sr_x)_2NaNb_5O_{15}$ ($0 \leq x \leq 1$) セラミックの圧電特性の向上を図り、鉛を含有せず、かつ、圧電セラミックフィルタ、圧電セラミック発振子等の圧電セラミック素子の材料としての実用が可能な圧電磁器組成物を提供しようとするのである。

【0006】

【課題を解決するための手段】この発明に係る圧電磁器組成物は、上述した技術的課題を解決するため、一般式： $(1-y)(Ba_{1-x}Sr_x)Nb_2O_6-yNaNbO_3$ で表され、かつ、 x が $0 \leq x \leq 1$ 、 y が $0.15 \leq y < 1/3$ の範囲にある、磁器成分を主成分とすることを特徴としている。

【0007】上記 y の範囲に関して、 $y \geq 0.15$ としたのは、 $y < 0.15$ では分極可能な圧電磁器が得られないからであり、 $y < 1/3$ としたのは、 $y \geq 1/3$ では十分な圧電特性が得られないからである。上述の圧電磁器組成物において、副成分として、Mn、Cr、W、Si、Mo、Ni、Co、Sn、Mg、Sb、Ti、ZrおよびFeの各酸化物からなる群から選ばれた少なくとも1種を、それぞれ、 MnO_2 、 Cr_2O_3 、 WO_3 、 SiO_2 、 MoO_3 、 NiO 、 Co_2O_3 、 SnO_2 、 MgO 、 Sb_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 および Fe_2O_3 に換算して、全量で5重量%以下含有することが好ましい。

【0008】このような副成分の添加は、圧電特性のさらなる向上に効果があり、副成分の添加量を5重量%以下としたのは、5重量%を超えると分極可能な圧電磁器が得られにくいからである。この発明の他の局面によれば、一般式： $(Ba_{1-x}Sr_x)_2NaNb_5O_{15}$ で表され、かつ、 x が $0 \leq x \leq 1$ の範囲にある、磁器成分を主成分とし、副成分として、Mnの酸化物を MnO_2 に換算して5重量%以下含有する、圧電磁器組成物が提供される。

【0009】ここで、Mnの酸化物の添加量を5重量%以下としたのは、前述した場合と同様、5重量%を超えると分極可能な圧電磁器が得られにくいからである。

【0010】

【実施例1】まず、出発原料として、 $BaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 Na_2CO_3 、 Nb_2O_5 、および $MnCO_3$ を用意した。次いで、これらの原料を、 $(Ba_{1-x}Sr_x)_2NaNb_5O_{15}$ の一般式において、表1に示すような x となるように、また、特定の試料については、 MnO_2 を表1に示すような添加量で含有する組成となるように秤取して、エタノールを溶媒として用いて、ポー

ルミルにより約4時間湿式混合し、得られた混合物を乾燥した後、700～900℃で仮焼した。

【0011】次いで、これら各乾燥混合物を粗粉碎した後、有機バインダを適量加えてボールミルを用いて約4時間湿式粉碎し、40メッシュのふるいを通して粒度調整を行なった。次いで、これら粒度調整された各試料を、1000kg/cm²の圧力で、直径12mm、厚さ1.2mmの円板に成形した後、1150～1350℃の温度で、通常の焼成方法を用いて焼成を行ない、円板状の磁器焼結体を得た。

【0012】これら各磁器焼結体の両主面に、通常の方法により、銀ペーストを塗布および焼付けして銀電極を形成した後、100～200℃の絶縁オイル中で5～15kV/mmの直流電圧を30～120分間印加して分極処理を施し、最終試料としての圧電磁器円板を得た。これら試料について、比誘電率 ϵ 、厚み方向の振動における電気機械結合係数 K_t 、および圧電定数 d_{33} を測定した。その結果を表1に示す。

【0013】

【表1】

試料番号	x	MnO ₂ 添加量 (wt%)	比誘電率 ϵ	結合係数 K_t (%)	圧電定数 d_{33} (pC/N)
1	0.0	0	17.4	10.2	13
2	0.25	0	39.4	10.7	17
3	0.5	0	77.9	11.4	33
4	0.75	0	111.3	10.8	38
5	1.0	0	93.3	9.9	41
6	0.0	0.5	19.8	11.9	18
7	0.25	0.5	41.3	12.5	22
8	0.5	0.5	82.2	14.1	39
9	0.75	0.5	117.7	13.2	42
10	1.0	0.5	116.3	12.8	49
11	0.5	0.1	80.0	15.1	51
12	0.5	2.0	96.8	12.8	36
13	0.5	5.0	105.2	12.3	22
14	0.5	6.0	〔分極不可〕		

【0014】表1において、試料6～13は、この発明の範囲、すなわち請求項3に記載の範囲内のものであり、試料1～5および14は、請求項3に記載の範囲外のものである。表1に示すように、請求項3に記載の範囲内にある試料6～13については、いずれも、既存の $(Ba_{1-x}Sr_x)_2NaNb_5O_{15}$ ($0 \leq x \leq 1$)セラミック、すなわち試料1～5と比較して、厚み方向の振動における電気機械結合係数 K_t の向上が見られる。

【0015】なお、試料14は、MnO₂を6.0重量%含有しており、5重量%以下の条件を満たしていない。この試料14では、分極可能な圧電磁器が得られていない。

【0016】

【実施例2】まず、出発原料として、BaCO₃、SrCO₃、Na₂CO₃、Nb₂O₅、MnCO₃、Cr₂O₃、WO₃、SiO₂、MoO₃、NiO、Co₂O₃、SnO₂、MgO、Sb₂O₃、TiO₂、ZrO₂およびFe₂O₃を用意した。

【0017】次いで、これらの原料を、 $(1-y)(Ba_{1-x}Sr_x)Nb_2O_6-yNaNbO_3$ の一般式において、表2に示すようなxおよびyとなるように、また、特定の試料については、表2に示すような副成分を同じく表2に示すような添加量で含有する組成となるように秤取し、以後、実施例1と同様の操作を実施することによって、最終試料としての圧電磁器円板を得た。

【0018】これら試料について、比誘電率 ϵ 、厚み方向の振動における電気機械結合係数 K_t 、および圧電定数 d_{33} を測定した。その結果を表2に示す。

【0019】

【表2】

試料 番号	x	y	副成分/添加量 (wt%)	比誘電率 ε	結合係数 K _t (%)	圧電定数 d ₃₁ (pC/N)
15	0.0	1/3	なし	174	10.2	13
16	0.5	1/3	なし	779	11.4	33
17	1.0	1/3	なし	1103	9.9	36
18	0.0	0.3	なし	166	13.7	22
19	0.5	0.3	なし	533	15.6	43
20	1.0	0.3	なし	998	12.3	41
21	0.0	0.2	なし	154	14.4	25
22	0.3	0.2	なし	316	17.7	31
23	0.5	0.2	なし	502	21.0	45
24	0.7	0.2	なし	991	18.1	48
25	1.0	0.2	なし	964	16.7	46
26	0.0	0.2	MnO ₂ / 1.0	182	15.7	27
27	0.5	0.2	MnO ₂ / 1.0	763	25.1	51
28	0.5	0.2	MnO ₂ / 5.0	1063	23.0	47
29	0.5	0.2	MnO ₂ / 6.0	[分 極 不 可]		
30	1.0	0.2	MnO ₂ / 1.0	1091	19.7	49
31	0.0	0.2	Cr ₂ O ₃ / 1.0	177	15.4	25
32	0.5	0.2	Cr ₂ O ₃ / 1.0	781	21.3	46
33	1.0	0.2	Cr ₂ O ₃ / 1.0	1211	18.3	49
34	0.0	0.2	WO ₃ / 1.0	169	20.4	30
35	0.5	0.2	WO ₃ / 1.0	721	24.4	53
36	1.0	0.2	WO ₃ / 1.0	960	20.0	50
37	0.5	0.2	SiO ₂ / 1.0	692	19.8	49
38	0.5	0.2	MoO ₃ / 1.0	777	21.8	52
39	0.5	0.2	NiO / 1.0	602	18.8	37
40	0.5	0.2	Co ₂ O ₃ / 1.0	732	20.8	47
41	0.5	0.2	SnO ₂ / 1.0	741	24.8	51
42	0.5	0.2	SnO / 1.0	722	22.3	46
43	0.5	0.2	Sb ₂ O ₃ / 1.0	792	21.9	49
44	0.5	0.2	TiO ₂ / 1.0	724	21.1	48
45	0.5	0.2	ZrO ₂ / 1.0	836	20.2	50
46	0.5	0.2	Fe ₂ O ₃ / 1.0	803	21.8	50
47	0.0	0.15	なし	116	13.3	17
48	0.5	0.15	なし	524	14.2	37
49	1.0	0.15	なし	1020	12.1	38
50	0.0	0.1	なし	[分 極 不 可]		
51	0.5	0.1	なし	[分 極 不 可]		
52	1.0	0.1	なし	[分 極 不 可]		

【0020】表2において、試料番号18～29および30～49は、この発明の範囲、すなわち請求項1に記載の範囲内のものである。また、試料番号18～28および30～49は、請求項2に記載の範囲内のものである。表2に示すように、試料18～28および30～49については、いずれも、既存の(Ba_{1-x} Sr_x)₂NaNb₅O₁₅ (0 ≤ x ≤ 1) セラミック、すなわち前掲の表1にある試料1～5と比較して、厚み方向の振動における電気機械結合係数K_tの向上が見られる。

【0021】特に、請求項2に記載の範囲内にある試料26～28および30～46のように、副成分として、MnO₂、Cr₂O₃、WO₃、SiO₂、MoO₃、NiO、Co₂O₃、SnO₂、MgO、Sb₂O₃、TiO₂、ZrO₂およびFe₂O₃のいずれかを、5重量%以下含有するものにおいては、電気機械結合係数K_tの一層の向上が見られる。

【0022】上述の副成分としては、添加量が全量で5重量%以下にされるのであれば、2種以上の酸化物を併せて添加してもよいことが確認されている。なお、試料29は、この発明の範囲、すなわち請求項1に記載の範囲内のものであるが、副成分としてのMnO₂を6.0重量%含有しており、請求項2に規定する、5重量%以下の条件を満たしていない。そのため、表2に示すよう

に、前述したような本実験例において採用された分極処理条件では、分極が不可能であった。このことから、副成分を含有する場合、分極を容易に行なえるようにするためには、当該副成分の含有量を5重量%以下にすることが望ましいことがわかる。

【0023】他方、表2において、試料番号15～17および50～52は、この発明の範囲外のものである。試料15～17は、y=1/3であり、y<1/3の条件を満たしていない。これら試料15～17では、十分な電気機械結合係数K_tが得られていない。また、試料50～52は、y=0.1であり、y≥0.15の条件を満たしていない。これら試料50～52では、分極可能な圧電磁器が得られていない。

【0024】

【他の実施例】この発明に係る圧電磁器組成物は、上記実施例1または2において採用された組成に限定されるものではなく、この発明の範囲内において、その組成を変化させることができる。

【0025】

【発明の効果】以上のように、この発明によれば、上述した実施例1および2からわかるように、既存の(Ba_{1-x} Sr_x)₂NaNb₅O₁₅ (0 ≤ x ≤ 1) セラミックの圧電特性の向上を図り、鉛を含有せず、かつ、圧電

セラミックフィルタ、圧電セラミック発振子等の圧電セラミック素子の材料としての実用が可能な圧電磁器組成物を得ることができる。

【0026】特に、一般式： $(1-y)(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Nb}_2\text{O}_6-y\text{NaNbO}_3$ で表され、かつ、 x が $0 \leq x \leq 1$ 、 y が $0.15 \leq y < 1/3$ の範囲にある、磁器成分を主成分とする圧電磁器組成物にあつては、副成分として、Mn、Cr、W、Si、Mo、Ni、C

o、Sn、Mg、Sb、Ti、Zr および F の各酸化物からなる群から選ばれた少なくとも1種を、それぞれ、 MnO_2 、 Cr_2O_3 、 WO_3 、 SiO_2 、 MoO_3 、 NiO 、 Co_2O_3 、 SnO_2 、 MgO 、 Sb_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 および Fe_2O_3 に換算して、全量で5重量%以下含有していると、圧電特性の向上に一層の効果をもたらすことができる。